

51

Int. Cl.:

C 09 b, 55/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

D17

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 22 a, 55/00



10

11

Auslegeschrift 2 321 511

21

Aktenzeichen: P 23 21 511.4-43

22

Anmeldetag: 27. April 1973

43

Offenlegungstag: —

44

Auslegetag: 25. Juli 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Isoindolenon-Pigmenten

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Tokio

Vertretergem. §16 PatG: Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Koenigsberger, R., Dipl.-Chem. Dr.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.;
Zumstein jun., F., Dr.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Ando, Hirohito, Urawa, Saitama; Tagaki, Kunihiko, Tokio (Japan)

56

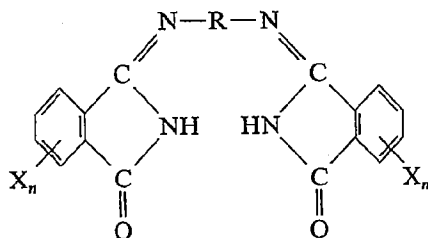
Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

—

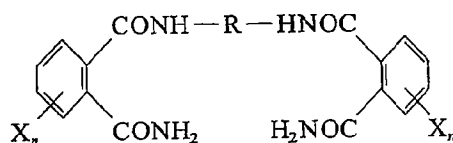
DT 2 321 511

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Isoindolenon-Pigmenten der allgemeinen Formel



worin X ein Halogenatom, n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 und R eine direkte Bindung, einen zweiwertigen aromatischen Rest oder einen zweiwertigen heterocyclischen Rest bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin X, n und R die zuvor gegebenen Definitionen besitzen, zusammen mit einem Kondensationsmittel in einem inerten organischen Lösungsmittel erwärmt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 130°C erwärmt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Temperatur im Bereich von 70 bis 80°C erwärmt.

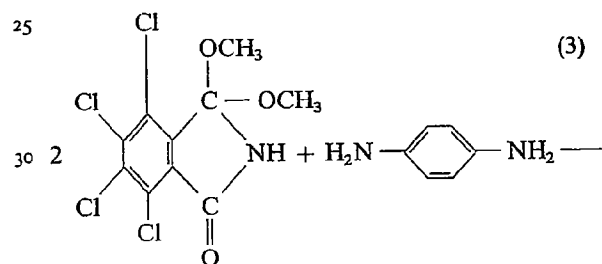
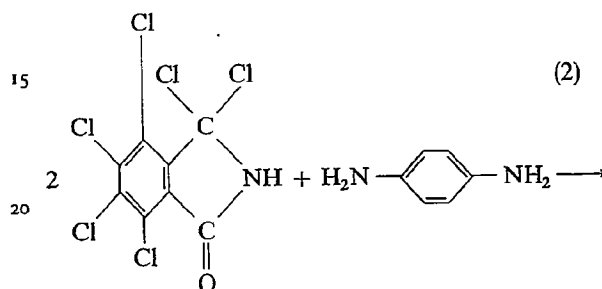
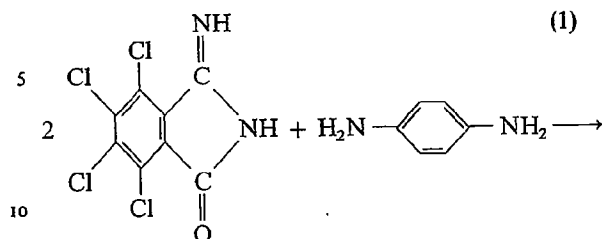
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kondensationsmittel Phosphorpentachlorid oder Phosphorpentabromid verwendet.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als inertes organisches Lösungsmittel Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzole, Chloräthane, Nitrobenzol, Decahydronaphthalin oder Diphenyläther verwendet.

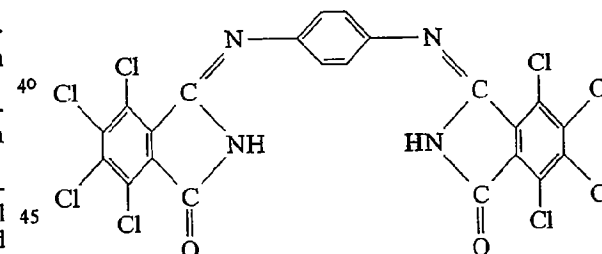
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isoindolenon-Pigmenten.

Bekannte Verfahren zur Herstellung von Isoindolenon-Pigmenten sind beispielsweise in den schweizerischen Patentschriften 346 218, 348 496 und 363 980 beschrieben. Bei diesen bekannten Verfahren wird ein Isoindolin, das drei oder mehr Halogenatome an dem aromatischen Kern enthält, mit einer primären Polyaminoverbindung umgesetzt, vgl. beispielsweise

die folgenden Reaktionsformeln



Dabei erhält man Pigmente der Formel

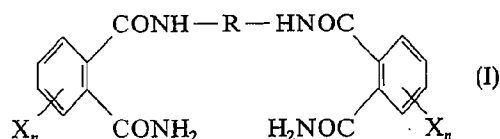


Bei einem in der USA.-Patentschrift 2 537 352 beschriebenen Verfahren wird ein Isoindolin-1-on, das keinen Substituenten oder das zwei Substituenten am aromatischen Kern enthält, mit einem zweiwertigen aromatischen Diamin umgesetzt. Die praktische Durchführung dieser Verfahren bringt jedoch viele Probleme mit sich. Beispielsweise sind der Herstellung von Isoindolin-1-on viele Beschränkungen aufgelegt; Halogenphthalimide oder o-Cyanobenzoessäureester, die als Ausgangsmaterialien dienen, sind nicht leicht erhältlich und wird ein Halogenphthalimid als Ausgangsmaterial verwendet, ist es schwierig, das Zwischenprodukt in hoher Reinheit und guter Ausbeute zu erhalten. Wird Isoindolin-1-on mit einem Diamin umgesetzt, so muß bei den oben erwähnten Reaktionen (1) und (3) Eisessig als Reaktionsmedium vorhanden sein. Bei der Umsetzung (2) tritt eine schnelle Kondensationsreaktion auf, und dadurch wird es schwierig, diese Umsetzung zu regulieren.

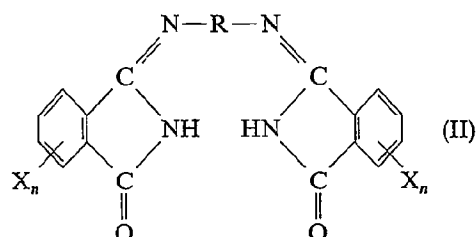
Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, die Nachteile der bekannten Verfahren zu über-

winden und ein Verfahren zu schaffen, bei dem die Isoindolenon-Pigmente in hoher Ausbeute, hoher Reinheit und billig erhalten werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Isoindolenon-Pigmenten, wobei Verbindungen der allgemeinen Formel



worin X ein Halogenatom, n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 und R eine direkte Bindung, einen zweiwertigen aromatischen Rest oder einen zweiwertigen heterocyclischen Rest bedeutet, zusammen mit einem Kondensationsmittel (Dehydratisierungsmittel) in einem inerten organischen Lösungsmittel erwärmt werden, um eine intramolekulare Dehydrokondensation zu bewirken. Bei dieser Umsetzung werden Isoindolenon-Pigmente der allgemeinen Formel



worin X, n und R die zuvor gegebenen Definitionen besitzen, in hohen Ausbeuten und hoher Reinheit erhalten.

Vorzugsweise verwendet man dabei als Kondensationsmittel Phosphorpentachlorid oder Phosphor-pentabromid.

Als inertes organisches Lösungsmittel, das oben erwähnt wurde, kann man bevorzugt Benzol, Toluol, Xylol, Monochlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Trichlorbenzol, Dichloräthan, Trichloräthan, Tetrachloräthan, Nitrobenzol, Decahydronaphthalin, Diphenyläther usw. verwenden. Die Menge an Kondensationsmittel sollte mehr als 2 Mol-Verhältnisse und bevorzugt 3 bis 4 Mol-Verhältnisse betragen. Beim Erwärmen ist eine Temperatur über 60°C erforderlich. Eine Temperatur, die über 130°C liegt, ist nicht wünschenswert, da das Produkt verunreinigt wird und der Pigmentwert vermindert wird. Optimale Erwärmungstemperaturen liegen im Bereich von 70 bis 80°C. Die Umsetzung ist in ungefähr 0,5 bis 4 Stunden beendet, sie ist sehr einfach und bei ihrer Durchführung in technischem Maßstab treten keine Probleme auf.

Die Verbindung der Formel I, die als Ausgangsmaterial zur Herstellung der erfindungsgemäßen Isoindolenon-Pigmente verwendet wird, kann sehr leicht erhalten werden, indem man Phthalsäureanhydrid oder Halogenphthalsäureanhydrid mit 1 bis 4 Halogenatomen im aromatischen Kern mit Hydrazin oder einem aromatischen Diamin oder einem heterocyclischen Diamin in einem inerten organischen Lösungsmittel unter Verwendung eines Kondensationsmittels wie Phosphorpentachlorid, Phosphor-trichlorid, Thionylchlorid, Acetylchlorid, Phosphor-oxybromid oder Acetylbromid kondensiert und dann Ammoniakwasser zu der Reaktionsmischung zugibt

oder direkt Ammoniakgas in die Reaktionsmischung einbläst. Als inerte organische Lösungsmittel werden bevorzugt solche verwendet, die eine intramolekulare Dehydrokondensationsreaktion bewirken.

Als Beispiele von Halogenphthalsäureanhydriden, die 1 bis 4 Halogenatome im aromatischen Kern enthalten und die als eines der Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Verbindung der Formel I verwendet werden können, seien erwähnt

3-Chlorphthalsäureanhydrid,
4-Chlorphthalsäureanhydrid,
3,4-Dichlorphthalsäureanhydrid,
3,5-Dichlorphthalsäureanhydrid,
3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid,
4,5-Dichlorphthalsäureanhydrid,
3,4,5-Trichlorphthalsäureanhydrid,
3,4,6-Trichlorphthalsäureanhydrid,
3,4,5,6-Tetrachlorphthalsäureanhydrid,
3-Bromphthalsäureanhydrid,
4-Bromphthalsäureanhydrid,
3,4-Dibromphthalsäureanhydrid,
3,5-Dibromphthalsäureanhydrid,
3,6-Dibromphthalsäureanhydrid,
4,5-Dibromphthalsäureanhydrid,
3,4,5-Tribromphthalsäureanhydrid,
3,4,6-Tribromphthalsäureanhydrid,
3,4,5,6-Tetrabromphthalsäureanhydrid,
3-Fluorphthalsäureanhydrid,
4-Fluorphthalsäureanhydrid,
3,4-Difluorphthalsäureanhydrid,
3,5-Difluorphthalsäureanhydrid,
3,6-Difluorphthalsäureanhydrid,
4,5-Difluorphthalsäureanhydrid,
3,4,5-Trifluorphthalsäureanhydrid,
3,4,6-Trifluorphthalsäureanhydrid und
3,4,5,6-Tetrafluorphthalsäureanhydrid.

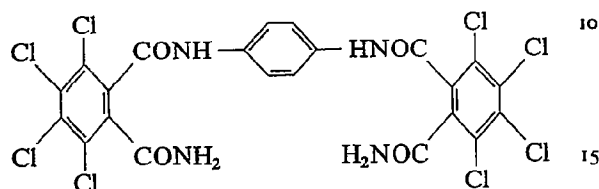
Als aromatische Diamine oder heterocyclische Diamine, die als weitere Ausgangsstoffe zur Herstellung der Verbindung der Formel I verwendet werden können, kann man Diamine, die man bis jetzt als Rohmaterialien zur Herstellung von Isoindolenon-Pigmenten verwendet hatte, einsetzen. Als Beispiele solcher Diamine seien erwähnt o-, m-, p-Phenylendiamine, Benzidin, o-Dianisidin, o-, m-Tolidine, 3,3'-Dichlorbenzidin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenyläther, 1,5-Diaminonaphthalin, 2,2'-Diaminodiphenyl, 2,6-Diaminotoluol, 2,6-Diaminopyridin und 2,6-Diaminobenzothiazol.

Das Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I wird im folgenden in Form eines Vergleichsbeispiels erläutert.

Vergleichsbeispiel

54 g p-Phenylendiamin werden in 900 ml Dimethylformamid unter Rühren bei Zimmertemperatur gelöst. Zu der so erhaltenen Lösung fügt man 300 g Tetrachlorphthalsäureanhydrid und hält die Temperatur unter 30°C. Die entstehende Lösung wird dann 1 Stunde gerührt und mit 44 ml Phosphor-trichlorid tropfenweise vermischt. Die Mischung wird dann bei der gleichen Temperatur während 2 Stunden gerührt. Langsam gibt man 80,5 ml 28gewichtsprozentiges Ammoniakwasser zu der Reaktionsmischung, in der das ausgefällte Kondensat suspendiert vorliegt. Die Mischung wird bei 30°C während 4 Stunden gerührt, dabei fällt ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus. Die Mischung wird in 1 l Eiswasser gegossen und

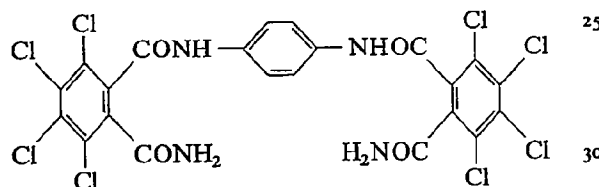
filtriert. Der farblose Rückstand wird erneut in 2 l Wasser suspendiert und 1 Stunde bei 90°C gerührt. Anschließend wird heiß filtriert und dann wird der Niederschlag getrocknet. Die Ausbeute beträgt 329 g. In der Zeichnung ist das IR-Absorptionsspektrum des Produktes dargestellt. Das Spektrum bestätigt, daß das Produkt eine Verbindung der folgenden Strukturformel ist



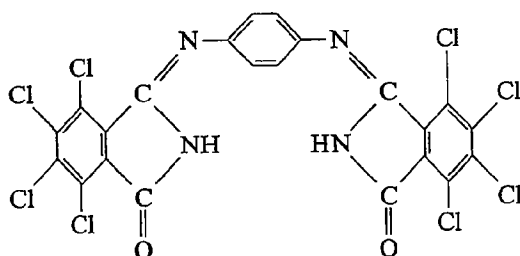
Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Wenn nicht anders angegeben, sind alle Teile durch das Gewicht ausgedrückt.

Beispiel 1

13,6 Teile Verbindung der Strukturformel



und 12,5 Teile Phosphorpentachlorid werden in 100 Teilen Trichlorbenzol bei einer Temperatur von 70 bis 80°C während 3 Stunden gerührt, abgekühlt und filtriert. Der Rückstand wird mit ausreichend Methanol und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 10,7 Teile einer rötlichgelben Verbindung. Vergleicht man die so erhaltene Verbindung mit der bekannten Verbindung durch IR-Spektrum, so wird bestätigt, daß die Verbindung ein Pigment der Strukturformel



darstellt.

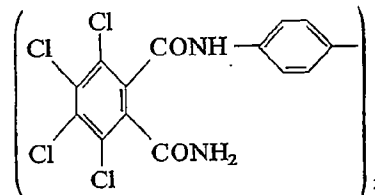
Eine Farbe, die man erhält, indem man das so erhaltene Pigment zusammen mit einem Melaminalkydharnz verknetet, wird auf eine Zinnplatte gesprüht und bei einer Temperatur von 120°C gebrannt. Für »Ausblutungsversuche« wird eine Farbe aus Titanweiß/Melaminalkydharnz auf die beschichtete Oberfläche der Zinnplatte gesprüht und bei einer Temperatur von 140 bis 160°C gebrannt. In keinem Fall trat ein Ausbluten auf.

Es wurde weiterhin eine Farbe hergestellt, indem man das Pigment und ein Melaminalkydharnz zusammen mit Titanweiß in der 10fachen Menge, bezogen auf das Pigment, verknetete. Diese Farbe

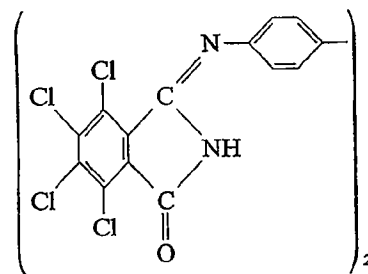
wurde auf eine Zinnplatte gesprüht und bei einer Temperatur von 120°C gebacken. Die Probe wurde auf ihre Wetterbeständigkeit untersucht, man erhielt sehr gute Ergebnisse.

Beispiel 2

15,0 Teile einer Verbindung der Strukturformel



und 25,8 Teile Phosphorpentabromid wurden in 150 Teilen Benzol unter Rückfluß erwärmt und während 3 Stunden erwärmt und gerührt. Nach dem Kühlen wurde die Mischung mit 10 Teilen Pyridin vermischt, filtriert und mit ausreichend Benzol, Methanol und heißem Wasser in der angegebenen Reihenfolge gewaschen. Die entstehende Verbindung wurde getrocknet und 10,0 Teile einer Verbindung mit oranger Farbe wurden erhalten. Ein Vergleich der bekannten Verbindung durch IR-Spektrum zeigte, daß die Verbindung, die man so erhielt, ein Pigment der Strukturformel

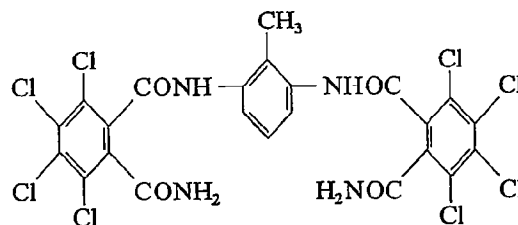


war.

Das Pigment wurde mit Vinylchloridharz mit erwärmten Walzen verknetet, man erhielt eine klare orangegefärbte Folie aus Vinylchloridharz. Das Pigment selbst zeigte eine sehr gute Wärmebeständigkeit, Migrationsbeständigkeit und Wetterbeständigkeit.

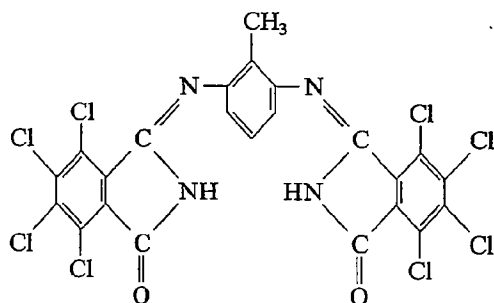
Beispiel 3

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei man 13,9 Teile einer Verbindung der Strukturformel



verwendete; man erhielt 11,2 Teile einer bläulichgelben Verbindung. Vergleich mit der bekannten Verbindung durch IR-Spektrum zeigte, daß die Ver-

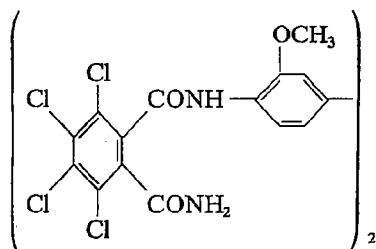
bindung ein Pigment der Strukturformel



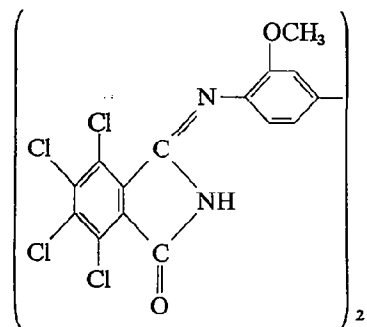
ist.

Beispiel 4

15,6 Teile Verbindung der Strukturformel



und 12,5 Teile Phosphorpentachlorid werden bei 70 bis 80°C erwärmt und dann während 3 Stunden mit 150 Teilen Toluol gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Mischung mit 10 Teilen Pyridin vermischt, filtriert und dann mit ausreichend Toluol, Methanol und heißem Wasser in der angegebenen Reihenfolge vermischt und getrocknet. Man erhält 10,2 Teile einer rötlichen Verbindung. Ein Vergleich mit der bekannten Verbindung durch IR-Absorptionsspektrum zeigte, daß die so erhaltene Verbindung ein Pigment ist der folgenden Strukturformel



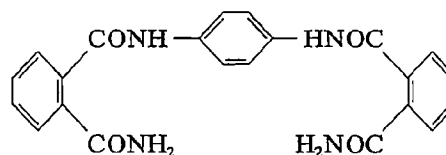
Weiterhin wurden Farben hergestellt, indem man die Pigmente der Beispiele 1 und 4 und Melaminalkyldharz zusammen mit Titanweiß in der 20fachen Menge verknetete und dann wurden die Farben auf Zinnplatten aufgestrichen und 2 Jahre lang dem Wetter ausgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I

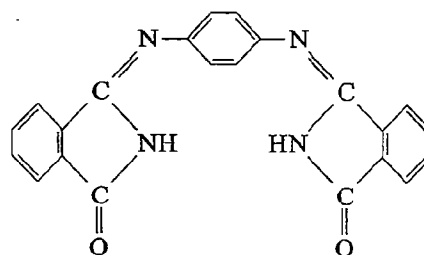
	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Farbton des Pigments	rötlich-gelb	orange	bläulich-gelb	rot
Farbunterschied (ΔE)	0,92	2,12	3,45	4,82

Beispiel 5

8,0 Teile einer Verbindung der Formel



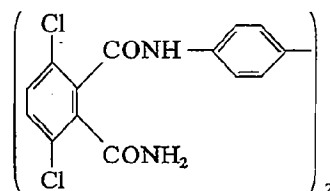
und 8,4 Teile Phosphorpentachlorid wurden bei 60°C erwärmt und 1 Stunde in 80 Teilen Trichlorbenzol gerührt. Dann wurde Ammoniakgas bis zur Neutralisation eingeblasen, die Reaktionsmischung wurde gekühlt und filtriert. Der Rückstand wurde mit ausreichend Äthanol und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt eine klare gelbe Verbindung. Das IR-Absorptionsspektrum zeigte, daß die Verbindung ein Pigment der Strukturformel



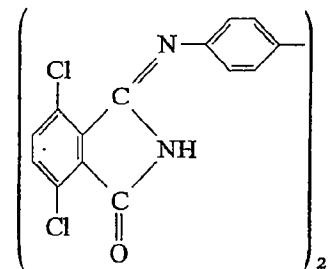
war.

Beispiel 6

13,6 Teile einer Verbindung der Strukturformel



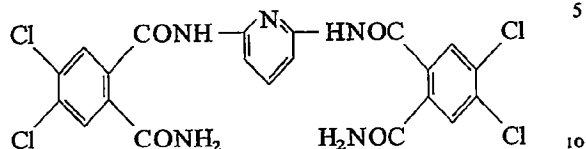
und 10,5 Teile Phosphorpentachlorid wurden während 4 Stunden in 120 Teilen Decahydronaphthalin bei 70 bis 80°C erwärmt, dann mit 3,8 Teilen Formamid vermischt, gekühlt und filtriert. Der Rückstand wurde mit ausreichend Methanol und dann mit heißem Wasser gewaschen. Man erhielt eine klar orange Verbindung. Das IR-Spektrum zeigte, daß die Verbindung ein Pigment der Strukturformel



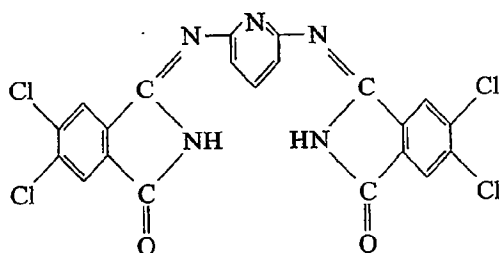
war.

Beispiel 7

10,8 Teile einer Verbindung der Strukturformel



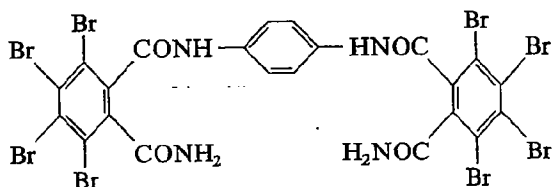
und 34,4 Teile Phosphorpentabromid wurden bei 120°C während 30 Minuten in 100 Teilen Dichloräthan gerührt, mit Ammoniakgas neutralisiert, gekühlt und filtriert. Der Rückstand wurde mit Methanol und dann mit heißem Wasser gewaschen. Man erhielt eine bläulichgelbe Verbindung. Das IR-Absorptionsspektrum zeigte, daß die Verbindung ein Pigment der Strukturformel



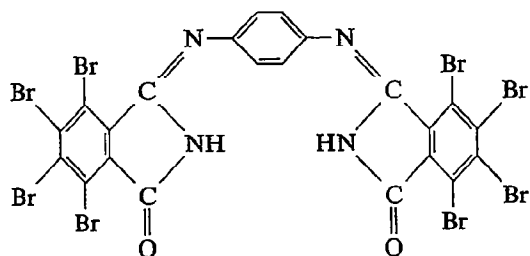
war.

Beispiel 8

20,7 Teile einer Verbindung der Strukturformel



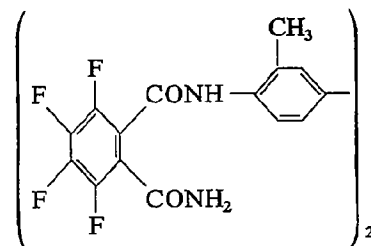
und 12,5 Teile Phosphorpentachlorid wurden bei 70 bis 80°C während 4 Stunden in 150 Teilen Trichlorbenzol gerührt, 10 Teile wasserfreies Natriumacetat wurden zugefügt, und die Reaktionsmischung wurde filtriert und bei einer Temperatur von 50 bis 60°C erwärmt. Der Rückstand wurde mit ausreichend Methanol und dann mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt eine klar gelbliche Verbindung. Das IR-Absorptionsspektrum zeigt, daß die Verbindung ein Pigment der Strukturformel



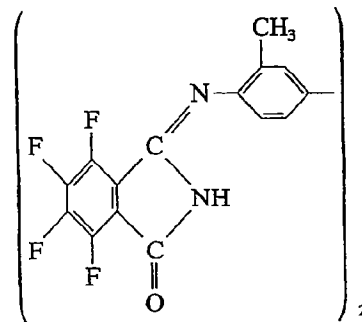
war.

Beispiel 9

13,0 Teile einer Verbindung der allgemeinen Strukturformel

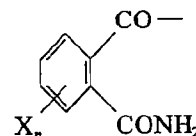


und 12,5 Teile Phosphorpentachlorid wurden bei 100°C während 1,5 Stunden in 150 Teilen Xylol gerührt, gekühlt und filtriert. Der Rückstand wurde dann mit ausreichend Xylol, Methanol und heißem Wasser in der angegebenen Reihenfolge gewaschen. Man erhielt eine gelbliche Verbindung. Das IR-Absorptionsspektrum zeigte, daß die Verbindung ein Pigment der folgenden Strukturformel war

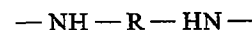


Beispiel 10

Eine Vielzahl von Verbindungen der Formel I wurde als Ausgangsmaterialien verwendet und auf gleiche Weise wie in den obigen Beispielen beschrieben behandelt, wobei man eine Vielzahl von Isoindolenonen erhielt. In der folgenden Tabelle II sind in der Spalte 1

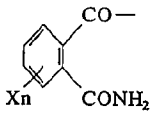
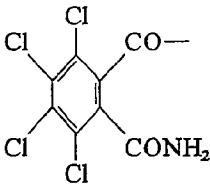
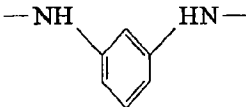
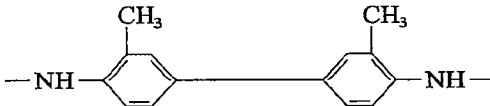
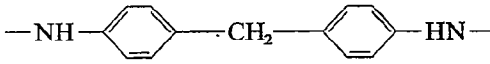
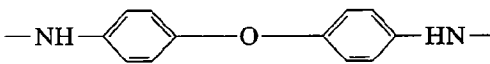

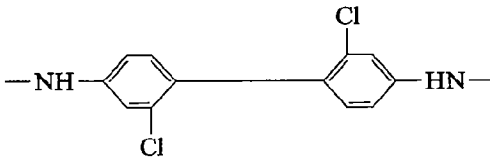
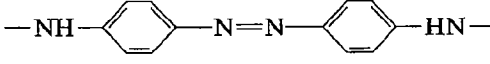
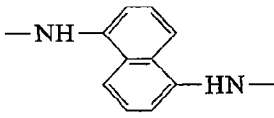
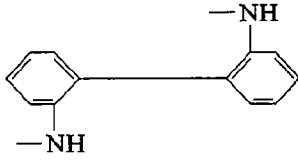
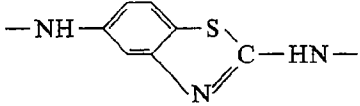


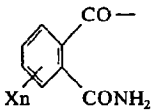
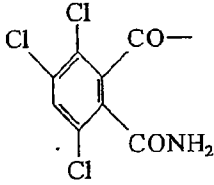
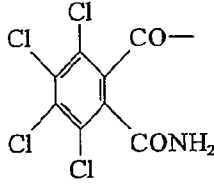
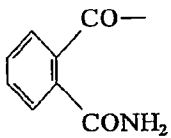
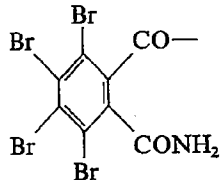
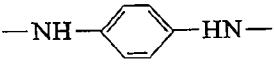
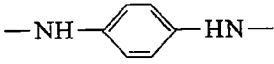
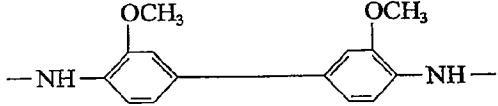

Komponenten der Formel I, in der Spalte 2



Komponenten der Formel I und in der Spalte 3 die Farbtönungen der erhaltenen Pigmente aufgeführt.

Tabelle II
Komponente der Formel I

	$-\text{NH}-\text{R}-\text{HN}-$	Farbtönung des erhaltenen Pigments
	$-\text{NH}-\text{HN}-$	Bläulichgelb
desgl.		Bläulichgelb
desgl.		Rot
desgl.		Bläulichgelb
desgl.		Gelb
desgl.		Rötlichgelb
desgl.		Gelb
desgl.		Gelblichorange
desgl.		Orange
desgl.		Bläulichgelb
desgl.		Gelb

	—NH—R—HN—	Farbtönung des erhaltenen Pigments
   	   	Rötlichgelb Rötlichgelb Gelb Rot

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Nummer: 2 321 511
 Int. Cl.: C 09 b, 55/00
 Deutsche Kl.: 22 a, 55/00
 Auslegetag: 25. Juli 1974

